



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001083712 A**(43) Date of publication of application: **30.03.01**

(51) Int. Cl. **G03F 7/42**  
**H01L 21/027**

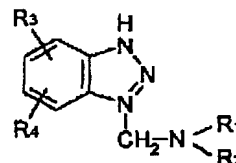
(21) Application number: **11257615**(22) Date of filing: **10.09.99**(71) Applicant: **NEC CORP TOKYO OHKA  
KOGYO CO LTD**

(72) Inventor: **AOKI HIDEMITSU  
NAKABEPPU KENICHI  
TANABE MASAHITO  
WAKIYA KAZUMASA  
KOBAYASHI MASAICHI**

**(54) RESIST REMOVING SOLUTION COMPOSITION****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a resist removing solution composition having both strong removing action by which residue difficult to remove, e.g. a degenerated layer can be removed and superior anticorrosive action by which the degeneration of a metallic film liable to corrosion, e.g. a copper film can be prevented, having small temperature dependency of the balance of the removing performance and anticorrosive performance and less liable to produce residue after rinse.

**SOLUTION:** The resist removing solution composition consists of (a) the salt of hydrofluoric acid and a metal ion-free base, (b) a water-soluble organic solvent, (c) water and (d) a benzotriazole derivative of the formula. The components (a), (b), (c) and (d) are preferably contained by 0.2-30 wt.%, 30-80 wt.%, 10-50 wt.% and 0.1-10 wt.%, respectively. In the formula, R1 and R2 are each 1-3C hydroxyalkyl or alkoxyalkyl and R3 and R4 are each H or 1-3C alkyl.



COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-83712

(P2001-83712A)

(43) 公開日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 F 7/42		G 0 3 F 7/42	2 H 0 9 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 2 B 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-257615

(22) 出願日 平成11年9月10日 (1999.9.10)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 青木 秀充

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

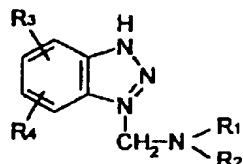
(54) 【発明の名称】 レジスト用剥離液組成物

(57) 【要約】

【課題】 変質層のような除去困難な残渣を除去できる強力な剥離作用と、銅膜のような腐食しやすい金属膜の変質を防止できる優れた防食作用とを兼ね備え、剥離性能と防食性能のバランスの温度依存性が少なく、リンス後の残留物の発生の少ない、剥離液組成物を提供すること。

【解決手段】 (a) フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、(b) 水溶性有機溶剤、(c) 水、及び (d) 下記一般式 (1) で表されるベンゾトリアゾール誘導体からなることを特徴とするレジスト用剥離液組成物。

【化1】



(1)

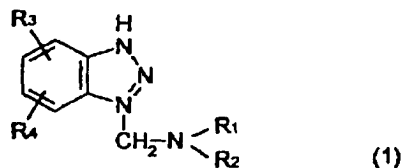
あるいはアルコキシアルキル基を表し、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。)

(R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、炭素数1～3のヒドロキシアルキル基

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、(b) 水溶性有機溶剤、(c) 水、及び(d) 下記一般式(1)で表されるベンゾトリアゾール誘導体からなることを特徴とするレジスト用剥離液組成物。

## 【化1】



( $R_1$ 及び $R_2$ は、炭素数1～3のヒドロキシアルキル基あるいはアルコキシアルキル基を表し、 $R_3$ 及び $R_4$ は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。)

【請求項2】 (a) 成分を0.2～30重量%、(b) 成分を30～80重量%、(c) 成分を10～50重量%、(d) 成分を0.1～10重量%含有することを特徴とする請求項1に記載のレジスト用剥離液組成物。

【請求項3】 銅膜露出面を有する基板上に設けられたレジストを剥離する際に用いられることを特徴とする請求項1または2に記載のレジスト用剥離液組成物。

【請求項4】 ダマシン配線用溝形成のために設けられたレジストを剥離する際に用いられることを特徴とする請求項3に記載のレジスト用剥離液組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レジスト層をマスクとしてドライエッチングを行った後、レジスト層や堆積物を除去する際に使用されるレジスト用剥離液組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体装置の製造プロセスにおけるスルーホールや配線溝等の形成工程はリソグラフィ技術を利用して行われ、通常、レジスト層を形成後、これをマスクとしてドライエッチングを行い、次いでレジスト層を除去するというプロセスが行われる。ここで、レジスト層を除去するには、プラズマアッシング後、剥離液を用いたウェット処理が一般的に行われる。剥離液については従来より様々な種類のものが開発されており、アルキルベンゼンスルホン酸を主要成分とした有機スルホン酸系剥離液、モノエタノールアミン等の有機アミンを主要成分とした有機アミン系剥離液、フッ化水素酸を主要成分としたフッ酸系剥離液などが知られている。また、例えばフッ酸系の剥離液に防食剤として糖類あるいは芳香族ヒドロキシ化合物を配合した剥離液組成物も提案されている。

【0003】しかしながら、近年では半導体素子の微細化・高速化がますます進み、従来用いられていなかった種々のプロセスが採用されるようになってきており、これに伴い剥離液に対しても従来とは異なる性能を満たすことが要求されるようになってきた。

【0004】たとえば、半導体素子の高速化に対する要請から、配線材料として銅等の低抵抗材料が利用されるようになってきている。しかしながら、銅配線層形成プロセスにおいては、従来の製造プロセスでは生じていなかった残渣を除去することが必要となり、剥離液に対し、従来とは異なる剥離性能が求められることとなる。また、銅はアルミニウム等の従来の配線材料と比較して薬液に対する耐腐食性が劣ることから、レジスト剥離液による銅配線の腐食を抑えることも必要となる。これらの点について、以下、シングルダマシンプロセスによる銅配線上の層間接続プラグ形成工程を例に挙げて説明する。

【0005】まず図6(a)に示すように埋め込み型銅配線を形成する。トランジスタ等の素子を形成した半導体基板(不図示)上にシリコン酸化膜1、シリコン窒化膜2、およびシリコン酸化膜3を成膜した後、公知のダマシンプロセスを用いて銅配線20を形成する。その上にシリコン窒化膜6、シリコン酸化膜21を形成後、さらにその上に所定の形状にパターニングしたレジスト層22を設ける。レジスト材料としては、たとえば化学増幅型レジストを用いる。

【0006】次にレジスト22をマスクとしてシリコン窒化膜6が露出するまでシリコン酸化膜21をドライエッチングし、スルーホールを形成する(図6(b))。スルーホールの開口径は0.2 $\mu$ m程度とする。エッチングガスとしては、シリコン窒化膜よりもシリコン酸化膜をより速くエッチングできるガスを用いる。エッチング後、レジスト層22の開口部にレジスト変質層24が形成される。

【0007】ここで、シリコン窒化膜6はエッチング阻止膜として用いられているが、図6(b)に示すように、シリコン窒化膜6上で制御性良くドライエッチングを停止できないことがある。これは以下の理由による。

【0008】基板上には一般に種々の開口径のスルーホールが形成される。ところが、小さい開口径のホールではマイクロローディング効果によりエッチングの進行が遅くなる。このため、スルーホール形成のためのエッチングに一定程度オーバーエッチング時間を設けることが必要となり、これによりシリコン窒化膜がエッチングを受け、銅配線の一部が露出することとなる。また、たとえば銅配線20の上面にディッシングとよばれる凹部が生じると、シリコン窒化膜の薄膜部が発生し、この箇所でシリコン窒化膜がエッチングされて銅配線の一部が露出することもある。これらの現象は、開口部のアスペクト比が大きくなるほど顕著になる。

【0009】また、図6(a)に示す工程でシリコン窒化膜6を厚く形成しておけば、シリコン酸化膜21がオーバーエッチングされシリコン窒化膜6がエッチングされても銅配線20の一部が露出することは防止できる。しかしながら、このようにした場合は隣接する銅配線の線間容量が大きくなり、半導体素子の高速動作が阻害されるので、シリコン窒化膜6を厚く形成することは好ましくない。

【0010】エッチング終了後、酸素プラズマアッシングを行い、さらにレジスト剥離液によるウェット処理を行ってレジスト22を除去する。

【0011】その後、エッチングガスを代え、シリコン酸化膜21をマスクとしてシリコン窒化膜6のエッチングを行う。その後、スルーホール内部に、TiおよびTiNがこの順で積層したバリアメタル膜26およびタングステン膜27を成膜し、その後化学的機械的研磨(Chemical Mechanical Polishing :CMP)による平坦化を行うことにより層間接続プラグを形成する(図6(c))。

【0012】ところが上記プロセスは、図6(b)に示される状態でレジスト剥離液を用いた処理を行う際、以下のような問題が生じていた。

【0013】図6(b)のようにシリコン酸化膜21をエッチングすると、レジスト22の開口部にレジスト変質層24が生じる。レジスト変質層24は、基板上に形成された種々の膜材料とエッチングガスとの反応生成物を主成分とするものと考えられ、このプロセスにおいては、シリコン窒化膜や銅膜とエッチングガスとの反応生成物も含むと考えられる。レジスト変質層24が残存すると、その後の上層配線の形成時にバリアメタル膜の成膜不良等が発生し、歩留まりの低下を引き起こす原因となる。また、レジスト変質層24の一部がスルーホール内に落下し、その後の工程で埋め込まれ、ホール内の金属膜の埋め込み不良が起こることもある。したがって剥離液処理工程においては、レジスト変質層24をほぼ完全に除去することが必要となるが、この層は一般に除去困難であり、剥離液処理後、図7(a)のようにレジスト変質層24が残存する場合がある。このようなレジスト変質層24の残存を防止するためには、強力な剥離作用を有する剥離液を使用することが必要となるが、この場合、剥離液の作用により、図7(b)のような銅配線20の露出面に腐食部28が発生するという問題が起こる。配線の腐食の問題は、従来のアルミニウム系配線の場合はあまり問題となっていなかったが、アルミニウム等と比べて腐食が進みやすい銅を用いた場合、腐食の問題に対する対策が重要となる。

【0014】素子の微細化に伴い現在では銅膜の薄膜化が進みつつあり、表面層がわずかに変質した場合でも配線抵抗やコンタクト抵抗が著しく増大する。さらに、銅膜と層間接続孔のバリアメタル膜との間に剥離が生じる

といった問題が発生する場合もある。したがって、銅のような腐食性の金属を配線材料として用いる場合、金属の腐食を防止することはきわめて重要な技術的課題となる。

【0015】以上のように従来のレジスト剥離液は、銅膜のような腐食しやすい金属膜の変質を防止しつつ、レジスト変質層のような除去困難な残渣を効果的に除去することは困難であった。

【0016】また、銅の腐食を防止するため、剥離液等にベンゾトリアゾール(BTA)等の防食剤を添加することが知られている。しかしながら従来の防食剤は、温度によって防食性能が変動し易く、改善の余地を有していた。

【0017】剥離液を用いたレジスト剥離処理は、剥離液を満たした槽に複数のウェーハを所定時間浸漬することで処理を行う。ここで、剥離液を満たした槽を有する剥離装置に温度制御機構を設けると、剥離装置が大型化し、また高価格になる。このため、常温で処理できる剥離液を使用する剥離装置には、通常、温度制御機構が設けられていない。このような事情から、剥離液の液温は、剥離装置が設置された周囲の温度に依存して変化する。

【0018】半導体装置を製造する室内全体は23℃程度に温度制御されているが、場所によっては高温になることがある。例えば、剥離装置が設置された場所の周囲に各種の半導体製造装置が配置されており、これらの装置は加熱または冷却装置などの熱源を有しており、これらの装置からは装置外部に熱が放出されている。剥離装置だけが空調室内にあれば、レジスト剥離処理を行っても、レジスト剥離液の温度は23～25℃程度に収まる。しかし、剥離装置の周囲に熱源があると、レジスト剥離液の温度は30℃を超えることがある。さらに、剥離液の温度は、ウェーハの配置される位置によって一定程度相違する。

【0019】こうした温度の変動が生じた場合、たとえ従来の剥離液に防食剤を添加したとしても温度による防食性能の変動は免れず、従来の剥離液を用いて銅のような腐食性の金属の膜が形成された基板のレジスト剥離処理を行うと、一部のウェーハにおいて金属膜の腐食が生じることがあった。

【0020】さらに、従来の剥離液は、レジスト剥離後の純水リンスを行った後に、基板表面に残留物が付着することがあった。この残留物は、剥離液に含まれる成分や、これらとレジスト層等との反応生成物であると考えられるが、このような残留物が生じると、その後の成膜工程において成膜不良を起こす等、種々の問題が生じることとなる。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みなされたものであって、レジスト変質層のような除去

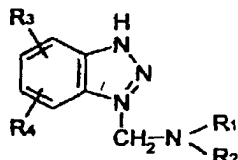
困難な残渣を除去できる強力な剥離作用と、銅膜のような腐食しやすい金属膜の変質を防止できる優れた防食作用とを兼ね備え、防食性能の温度依存性が少なく、リンス後の残留物の発生が少ない、剥離液組成物を提供することを目的とする。

#### 【0022】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明によれば、(a) フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、(b) 水溶性有機溶剤、(c) 水、及び (d) 下記一般式(1)で表されるベンゾトリアゾール誘導体からなることを特徴とするレジスト用剥離液組成物

#### 【0023】

##### 【化2】



(1)

(R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、炭素数1～3のヒドロキシアルキル基あるいはアルコキシアルキル基を表し、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。)が提供される。

【0024】本発明のレジスト用剥離液組成物は、上記のような成分を含有しているため、レジスト変質層のような除去困難な残渣を除去できる強力な剥離作用と、銅膜のような腐食しやすい金属膜の変質を防止できる優れた防食作用とを兼ね備えている。また、防食性能が、温度によってあまり変動せず、また、リンス後の残留物の発生も少ない。

【0025】本発明のレジスト用剥離液組成物は上記のような作用効果を奏するため、銅膜露出面を有する基板上に形成されたレジストを剥離する際に用いた場合、特に効果的である。このような用途に用いた場合、銅膜の腐食を防止しつつ、レジスト変質層のような除去困難な残渣をも効果的に除去することが可能となる。

#### 【0026】

【発明の実施の形態】本発明における(a)成分は、フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩である。金属イオンを含まない塩基としては、ヒドロキシルアミン類、第1級、第2級または第3級の脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン、複素環式アミン等の有機アミン類、アンモニア水、低級アルキル第4級アンモニウム塩基等が好ましく用いられる。

【0027】ここで、ヒドロキシルアミン類としては、具体的にはヒドロキシルアミン(NH<sub>2</sub>OH)、N-メチルヒドロキシルアミン、N,N-ジメチルヒドロキシルアミン、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン等が例示される。

【0028】第1級脂肪族アミンとしては、具体的にはモノエタノールアミン、エチレンジアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール等が例示される。

【0029】第2級脂肪族アミンとしては、具体的にはジエタノールアミン、ジプロピルアミン、2-エチルアミノエタノール等が例示される。

【0030】第3級脂肪族アミンとしては、具体的にはジメチルアミノエタノール、エチルジエタノールアミン等が例示される。脂環式アミンとしては、具体的にはシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等が例示される。

【0031】芳香族アミンとしては、具体的にはベンジルアミン、ジベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン等が例示される。

【0032】複素環式アミンとしては、具体的にはピロール、ピロリジン、ピロリドン、ピリジン、モルホリン、ピラジン、ピペリジン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、オキサゾール、チアゾール等が例示される。

【0033】低級アルキル第4級アンモニウム塩基としては、具体的にはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリエチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリプロピルアンモニウムヒドロキシド、(1-ヒドロキシプロピル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド等が例示される。

【0034】上記した中でも、本発明における(a)成分として、アンモニア水、モノエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシドは、入手が容易である上に安全性に優れる等の点から好ましく用いられる。

【0035】なお、金属イオンを含まない塩基は1種だけを用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせてもよい。

【0036】これら金属イオンを含まない塩基とフッ化水素酸との塩は、市販のフッ化水素50～60%濃度のフッ化水素酸に、金属イオンを含まない塩基をpHが5～8程度となるように添加することで製造することができる。このような塩としては、フッ化アンモニウムが最も好ましく用いられる。

【0037】本発明において、(a)成分の配合量の上限は30重量%が好ましく、特に20重量%が好ましい。また下限は0.2重量%が好ましく、特に0.5重量%が好ましい。このような配合量とすることにより、防食性能を良好に維持しつつ、レジスト変質層のような除去困難な残渣を一層効率よく除去することができる。

【0038】(b)成分である水溶性有機溶媒としては、水および本発明の他の配合成分と混和性のある有機溶媒であればよい。

【0039】このような水溶性有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類；1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン等のラクトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールおよびその誘導体があげられる。これらは単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中で、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルが剥離性能に優れるので好ましい。中でも、ジメチルスルホキシドが基板に対する防食性能にも優れるため特に好ましい。

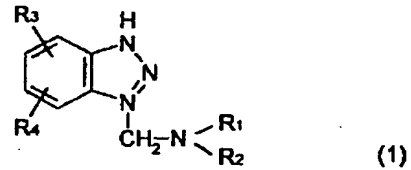
【0040】本発明において、(b)成分の配合量の上限は80重量%が好ましく、特に70重量%が好ましい。また下限は30重量%が好ましく、特に40重量%が好ましい。このような配合量とすることにより、剥離性能と防食性能のバランスが一層良好となる。

【0041】(c)成分の水は、(b)成分等に必然的に含まれているものであるが、本発明ではさらに配合される。(c)成分の配合量の上限は50重量%が好ましく、特に40重量%が好ましい。また下限は10重量%が好ましく、特に20重量%が好ましい。上記のような配合量とすることにより、(a)成分および(b)成分の機能が充分に発揮され、剥離性能および防食性能が一層良好となる。

【0042】本発明における(d)成分は、下記一般式(1)で表されるベンゾトリアゾール誘導体である。

【0043】

【化3】

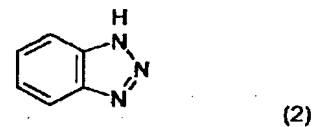


ここで、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、炭素数1~3のヒドロキシアシル基あるいはアルコキシアシル基を表し、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を表す。R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は同じでも異なっても良く、同様にR<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>は同じでも異なっても良い。

【0044】上記ベンゾトリアゾール誘導体の銅等に対する防食作用は、下記式(2)で示されるベンゾトリアゾール(BTA)に比べ、数段優れており、また、防食作用の温度マージンが広く、純水リンス後の残留物の発生も少ない。

【0045】

【化4】



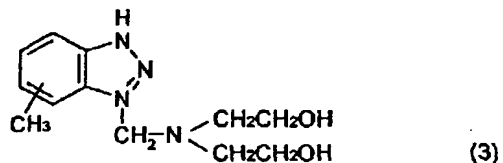
本発明のレジスト用剥離液組成物は、上記のようなベンゾトリアゾール誘導体を用いているため、従来にない優れた防食性能が得られる。

【0046】上記ベンゾトリアゾール誘導体として、チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社から市販されているイルガメットシリーズ、具体的にはイルガメット42が好ましく用いられる。このようなベンゾトリアゾール誘導体を用いれば、特に優れた防食性能が得られる。

【0047】イルガメット42は、(2, 2'-[[ (メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル] イミノ] ビス-エタノール)であり、下記式(3)のような構造を有している。

【0048】

【化5】



(d)成分の配合量の上限は10重量%が好ましく、特に5重量%が好ましい。また下限は0.1重量%が好ましく、特に0.5重量%が好ましい。このような配合量とすることにより、一層良好な防食性能を実現することができる。

【0049】本発明のレジスト用剥離液組成物は、

(a) フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩を用いているため、レジスト変質層のような除去困難な残渣を効率的に除去できる。しかし、この(a)成分は剥離作用が強い一方、腐食性も強い。そこで本発明のレジスト用剥離液組成物では、防食性能に優れた成分

(d)を配合している。成分(d)のベンゾトリアゾール誘導体は、(a)成分が銅等の金属を腐食することに対して特に優れた防食性能を示すことから、両者を組み合わせることにより、優れた剥離性能と良好な防食性能を兼ね備えた剥離液とすることができる。

【0050】なお、本発明のレジスト用剥離液組成物は、上記(a)～(d)成分のみからなるものとしてもよく、また、本発明の特性を損なわない範囲でこれらに適宜他の成分を添加してもよい。

【0051】本発明のレジスト用剥離液組成物は、種々のレジストに対して使用することができる。たとえば、(i)ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型レジスト、(ii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が增大する化合物及びアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト、(iii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が增大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト、(iv)光により酸を発生する化合物、架橋剤及びアルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型レジスト等に対して使用することができる。

## 【0052】

### 【実施例】実施例1

図6(a)～(b)に示すプロセスと同様の処理を行ったシリコンウェーハを用意した。すなわち、Cu配線が形成されたシリコンウェーハ上に、シリコン窒化膜およびシリコン酸化膜を形成し、その上にポジ型レジスト層をスピンナー塗布しレジスト層を形成した。レジスト材料として、KrF用ポジ型レジスト材料であるPEX4(東京応化工業株式会社製)を用いた。このレジスト層をマスクパターンを介して露光し、2.38wt.%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理しレジストパターンを得た。次いでエッチング処理し、続いてアッシング処理を行った。

【0053】以上のように処理を行った基板に対して、表1に示す剥離液組成物に、23℃で10分間浸漬してレジスト変質膜及び金属デポジションの除去処理を行った。表中、イルガメット42とは、(2, 2'-[[メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ]ビス-エタノール)である。

【0054】その後、純水でリンス処理し、シリコンウェーハをSEM(走査型電子顕微鏡)により観察し評価した。その結果、基板上のレジスト層残渣及び金属デポジションの除去に関しては、どれも良好な結果を示した。

## 【0055】

【表1】

	NO. 1	NO. 2	NO. 3	NO. 4	NO. 5	NO. 6
フッ化水素酸	0.05%	0.1%	—	0.05%	0.05%	0.05%
フッ化アンモニウム	1%	1%	1%	1%	1%	1%
水	30%	30%	30%	30%	30%	30%
水溶性有機溶媒	DMSO 残部	NMP 残部	DMSO 残部	DMSO 残部	DMSO 残部	DMSO 残部
ベンゾトリアゾール誘導体	イルガメット42 1%	イルガメット42 1%	イルガメット42 1%	ベンゾトリアゾール 1%	2,3-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール 1%	—

DMSO…ジメチルスルホキシド

NMP…N-メチル-2-ピロリドン

表中の数値は重量%を表す。

## 【0056】実施例2

基板全面に銅膜が形成されたシリコンウェーハを、23℃で10分間、表1に示す剥離液組成物に浸漬した。このときのシリコンウェーハをSEM(走査型電子顕微鏡)により観察し評価した。その結果を表2に示す。

## 【0057】

【表2】

	Cuの腐食	付着残留物の有無
NO. 1	A	A
NO. 2	A	A
NO. 3	A	A
NO. 4	B	A
NO. 5	A	B
NO. 6	B	A

表2における評価基準は以下のとおりである。

## Cuの腐食

A…Cu表面に腐食は見られなかった。

B…Cu表面に腐食が見られた。

## 付着残留物の有無

A…純水リンス工程で除去できない剥離液の残留物は見られなかった。

B…純水リンス工程で除去できない剥離液の残留物が見られた。

## 【0058】実施例3

基板全面に銅膜が形成されたシリコンウェーハを用意し、表3に示す剥離液組成物に10分間浸漬した。このとき、剥離液の温度を30℃のものと40℃のものを用意し、それぞれについて処理後のシリコンウェーハ表面状態をSEM（走査型電子顕微鏡）により観察し評価した。結果を表4に示す。

## 【0059】

【表3】

	NO. 7	NO. 8	NO. 9
フッ化水素酸	0.05%	0.06%	0.05%
フッ化アンモニウム	1%	1%	1%
水	30%	30%	30%
水溶性有機溶媒	DMSO 残部	DMSO 残部	DMSO 残部
ベンゾトリアゾール誘導体	イルガメット42 1%	ベンゾトリアゾール 1%	—

DMSO…ジメチルスルホキシド

表中の数値は重量%を表す。

## 【0060】

【表4】

	30℃	40℃
NO. 7	A	A
NO. 8	B	C
NO. 9	C	C

A…Cu表面に腐食は見られなかった。 B…Cu表面に腐食が見られた。

C…Cu表面の腐食が激しかった。

## 【0061】実施例4

本実施例は、いわゆるデュアルダマシンプロセスに本発明のレジスト用剥離液組成物を適用した例である。以下、図1～4を参照してプロセスを説明する。まず図1(a)に示すように埋め込み型銅配線を形成する。ランジスタ等の素子を形成した半導体基板（不図示）上にシリコン酸化膜1、シリコン窒化膜2、およびシリコン

酸化膜3を成膜した後、公知のダマシンプロセスを用い、Ta膜4および銅膜5からなる銅配線を形成した。銅膜の成膜はめっき法により行った。銅配線形成後、その上にシリコン窒化膜6、シリコン酸化膜7、シリコン窒化膜8およびシリコン酸化膜9をこの順で形成した

（図1(b)）。さらにその上に所定の形状にパターンニングしたレジスト層12を設けた（図2(a)）。レジスト材料として、KrF用ポジ型レジスト材料であるPEX4（東京応化工業株式会社製）を用いた。

【0062】次にレジスト12をマスクとしてシリコン窒化膜6が露出するまでシリコン酸化膜21をドライエッチングし、スルーホールを形成した（図2(b)）。スルーホールの開口径は約0.2μmとした。エッチングガスとしては、シリコン窒化膜よりもシリコン酸化膜をより速くエッチングできるガスを用いた。このとき、レジスト層12の開口部にレジスト変質層14が形成される。

【0063】その後、このスルーホールの幅よりも広い開口部を有するレジスト層15を設けた。レジスト材料は前記したPEX4を用いた（図3(a)）。このレジスト層15をマスクとして再度ドライエッチングを行い、シリコン酸化膜9に溝を形成した（図3(a)）。この断面図において、幅の狭い部分はスルーホールであり、幅の広い部分は配線用溝である。エッチング終了後、レジスト層15の開口部にレジスト変質層16が形成される。

【0064】次に酸素プラズマアッシングを行った後、レジスト剥離液によるウェット処理を行った。レジスト剥離液として、実施例1の表1におけるNO. 1の剥離液組成物を用いた。ウェット処理は、上記剥離液組成物に、23℃で10分間浸漬することにより行った。

【0065】実際に配線構造を形成するには、その後、シリコン窒化膜6をエッチング除去した後（図4(a)）、溝部を埋め込むようにTa膜17および銅膜18を成膜し、CMPにより表面を平坦化する（図4(b)）といった工程が行われる。本実施例では、上記ウェット処理を終了した段階のシリコンウェーハについてSEMによる外観観察および断面観察を行い、剥離液組成物の性能評価を行った。その結果、シリコンウェーハ上のレジストおよびレジスト残渣はほぼ完全に除去されており、また、銅膜の露出部の腐食は認められなかった。

【0066】本実施例は、配線溝形成のためのエッチング工程およびこれにつづくアッシング工程を行った後のレジスト剥離処理に本発明のレジスト用剥離液組成物を適用したものである。このため、ホール形成エッチング後に適用した場合と比べ、レジスト変質層の除去が一層困難となる。ホール形成エッチング後に生じるレジスト変質層は、図5(b)のような形態となる。すなわち、ホール53を取り囲むようにレジスト変質層54が残存



する。一方、配線溝50形成のためのエッチング後に生じるレジスト変質層51は、図5(a)のような形態となる。すなわち、配線溝50に沿って壁状の硬化層が延在した形態となる。したがって、配線溝形成エッチング後に生じるレジスト変質層の方が、大量の硬化層が発生することとなり、除去が困難となるのである。さらにこの場合、銅配線52を覆うシリコン窒化膜(エッチング阻止膜)が露出した状態で、上部のシリコン酸化膜をさらにエッチングすることにより溝を形成するため、上記シリコン窒化膜はホール形成時(図5(b))よりも一層エッチングを受けることになり、銅配線が露出する面積が増加する。このため、銅配線52の腐食をより充分に防止する必要がある、剥離液に対しても高水準の防食性能が求められることとなる。本実施例の結果より、本発明のレジスト用剥離液組成物を用いれば、銅配線の腐食を防止しつつ上記した除去困難な壁状のレジスト変質層を効率的に除去できることが確認された。

【0067】以上のように、本発明のレジスト用剥離液組成物は、銅配線形成用溝をエッチングする際に形成したレジストを除去する際に使用した場合、特に効果的である。なお、本発明における銅配線の配線材料は、銅含有率が90重量%以上の銅を主成分とする金属が用いられる。このような金属材料として、銅または銅合金から金属膜の両方が含まれる。ここで、銅合金とは、アルミニウムを少量含む銅などが例示される。

【0068】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のレジスト用剥離液組成物は前記した特定成分を含有しているため、レジスト変質層のような除去困難な残渣を除去できる強力な剥離作用と、銅膜のような腐食しやすい金属膜の変質を防止できる優れた防食作用とを兼ね備えている。また、防食性能が、温度によってあまり変動せず、さらに、リンス後の残留物の発生も少ない。

【0069】さらに本発明によれば、以下のような効果が得られる。

【0070】銅金属が半導体素子形成領域へ拡散することを防止するために、シリコン窒化膜はなくてはならないが、本発明のレジスト剥離液組成物を使用することにより、エッチングストップ膜として機能する程度のシリコン窒化膜膜厚を確保する必要がなくなる。このため、シリコン窒化膜より誘電率の低いシリコン酸化膜が隣接する配線間に支配的に形成されるため、配線間容量を低減できる。この結果、半導体素子の動作速度を向上することができる。

【0071】また、剥離装置に温度制御機構を設けなくても、防食性能を維持できるので、剥離装置の小型化や低価格化、省電力化が可能になり、半導体装置の製造コストを大幅に低減できる。

【0072】さらに、剥離装置の周囲に加熱あるいは冷

却装置などの熱源があっても、防食性能を維持できるので、製造ラインの配置設計の自由度が向上するとともに、ウェーハの移動距離を最短にした配置が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例4の銅配線形成プロセスを示す工程断面図である。

【図2】実施例4の銅配線形成プロセスを示す工程断面図である。

【図3】実施例4の銅配線形成プロセスを示す工程断面図である。

【図4】実施例4の銅配線形成プロセスを示す工程断面図である。

【図5】配線用溝およびスルーホールを形成するためのドライエッチングを行った際に生じるレジスト変質層の形態を示す模式図である。

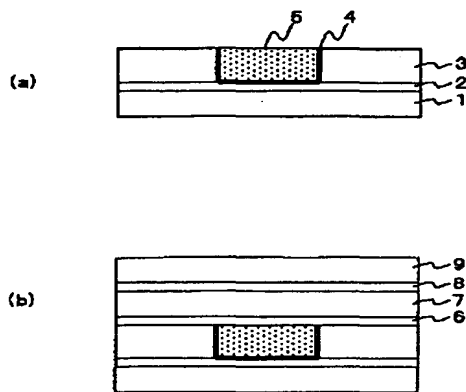
【図6】銅配線上にスルーホールを形成するプロセスを示す工程断面図である。

【図7】銅配線上にスルーホールを形成するプロセスを示す工程断面図である。

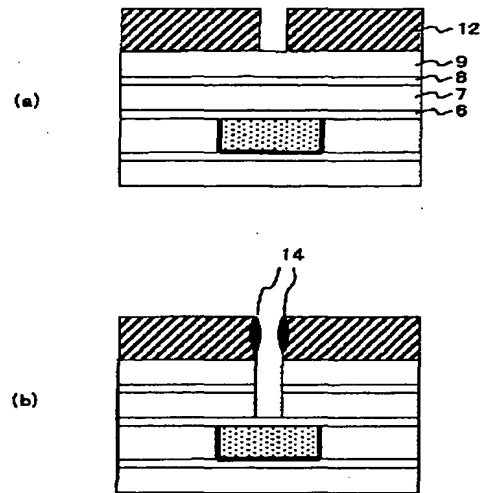
【符号の説明】

- 1 シリコン酸化膜
- 2 シリコン窒化膜
- 3 シリコン酸化膜
- 4 Ta膜
- 5 銅膜
- 6 シリコン窒化膜
- 7 シリコン酸化膜
- 8 シリコン窒化膜
- 9 シリコン酸化膜
- 12 レジスト層
- 14 レジスト変質層
- 15 レジスト層
- 16 レジスト変質層
- 17 Ta膜
- 18 銅膜
- 20 銅配線
- 21 シリコン酸化膜
- 22 レジスト層
- 24 レジスト変質層
- 26 バリアメタル膜
- 27 タングステン膜
- 28 銅腐食部
- 50 配線溝
- 51 レジスト変質層
- 52 銅配線
- 53 ホール
- 54 レジスト変質層
- 55 銅配線

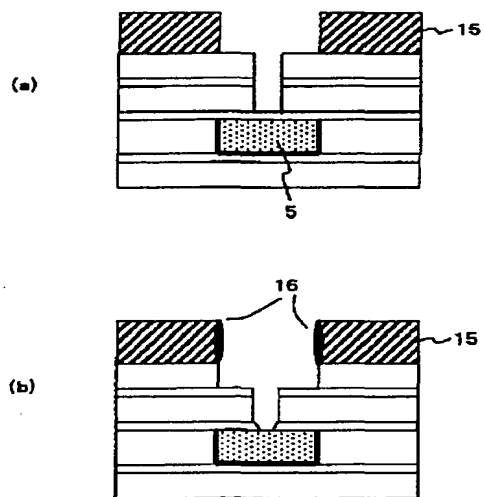
【図1】



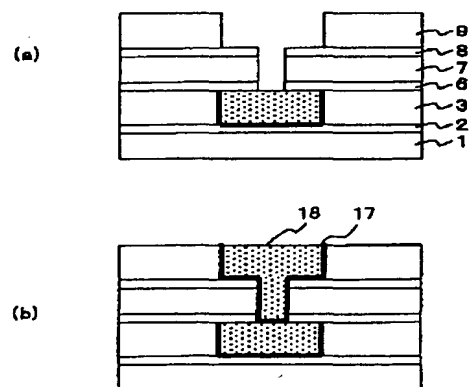
【図2】



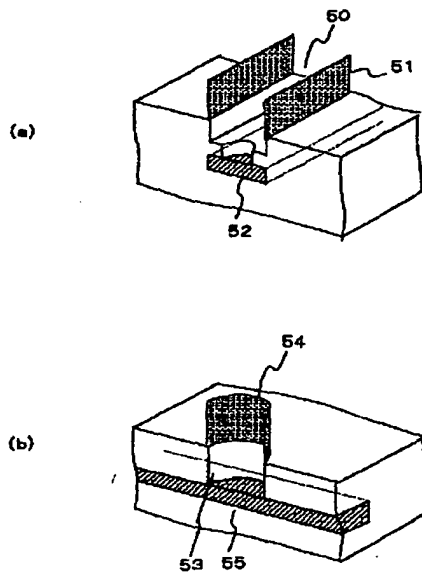
【図3】



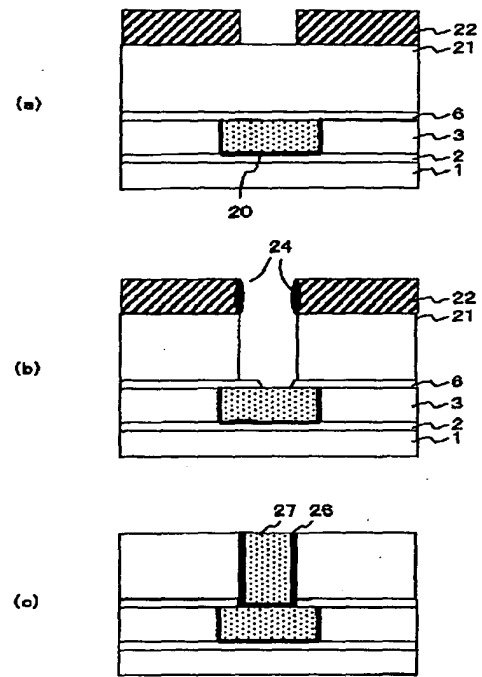
【図4】



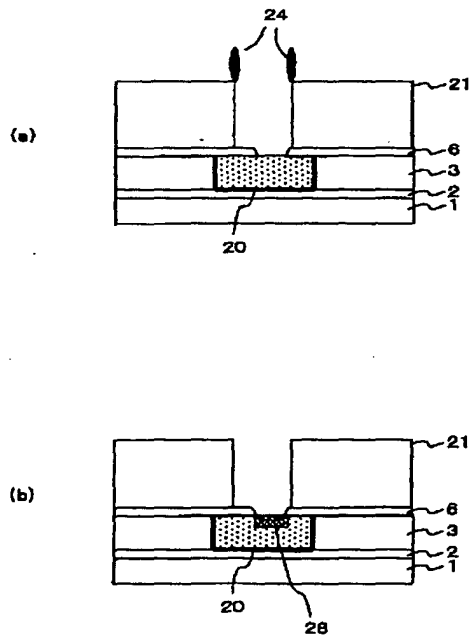
【図5】



【図6】



【図7】



## フロントページの続き

(72)発明者 中別府 健一  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(72)発明者 田辺 将人  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(72)発明者 脇屋 和正  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(72)発明者 小林 政一  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H096 AA25 AA26 HA13 HA23 LA03  
5F046 MA02